JC17 Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2005

#### DOCKET NO.: 273117US0PCT

#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yasuaki YOKOYAMA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/16579 INTERNATIONAL FILING DATE: December 24, 2003

FOR: COMPOSITION FOR FORMING SILICON-ALUMINUM FILM, SILICON-ALUMINUM

FILM AND METHOD FOR FORMING THE SAME

# REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY

<u>APPLICATION NO</u>

DAY/MONTH/YEAR

Japan

2003-008933

17 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/16579. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Customer Number 22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 08/03) Norman F. Oblon Attorney of Record Registration No. 24,618

Surinder Sachar

Registration No. 34,423

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 1月17日

REC'D 19 FEB 2004

PCT

WIPO

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-008933

[ST. 10/C]:

[JP2003-008933]

出 願 人 Applicant(s):

JSR株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 2月 5日





【書類名】

特許願

【整理番号】

10202

【あて先】

特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアー

ル株式会社内

【氏名】

横山 泰明

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアー

ル株式会社内

【氏名】

松木安生

【特許出願人】

【識別番号】

000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】

吉田 淑則

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

013066

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

### 【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物、シリコンーアルミニウム混合膜およびその形成方法

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン化合物およびアルミニウム化合物を含有するシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物。

【請求項2】 上記シリコン化合物が、下記式(1)

 $Si_aX_b \cdots (1)$ 

で表される化合物を含有するものであることを特徴とする、請求項1 に記載のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物。

【請求項3】 上記アルミニウム化合物が、下記式(2)

 $A 1 Y_3 \cdots (2)$ 

(ここで、Yは水素原子または一価の有機基である。)

で表される化合物およびアミン化合物と水素化アルミニウムの錯体から選ばれる 少なくとも1種を含有するものであることを特徴とする、請求項1または2に記載のシリコン-アルミニウム混合膜形成用組成物。

【請求項4】 基体上に請求項1ないし3に記載のシリコンーアルミニウム 混合膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで熱および/または光処理することを 特徴とする、シリコンーアルミニウム混合膜の形成方法。

【請求項5】 請求項4の方法により形成されたシリコンーアルミニウム混合膜。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物、シリコンーアルミニウム混合膜およびその形成方法に関する。

### [0002]

#### 【従来の技術】

シリコン太陽電池セルには、光照射により発生した電力を取り出して利用するため電極が形成されている。このような電極材料としては、発生電力をできるだけ損失なく取り出すため、シリコン一電極界面で整流がないこと、直列抵抗がないこと、接着強度が強いこと等の諸要求を満たすことが必要となる。このような観点から、シリコン太陽電池用電極材料としては、Ni、Au、Ag、Ti、Pd、Alなどが使用されており、とくにP型シリコン層上に形成する電極材料としてはAlが好ましいとされる(例えば非特許文献1参照。)

しかし、シリコン層上に直接アルミニウム電極を形成すると、シリコンとアルミニウムのバンドギャップが相異なるため、いわゆるショットキー接合を形成することとなり、電力取り出しの際に損失を生ずることが避けられない。

#### [0003]

上記問題を解決するために、シリコン層とアルミニウム電極との間に、シリコンーアルミニウム合金からなる層を設けてバンドギャップを調整する方法が提案されている(例えば非特許文献 2 参照。)。このようなシリコンーアルミニウム層を形成するには、従来、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法や、プラズマC V D(Chemical Vapor Deposition)法、熱C V D法、光C V D法、MOC V D法(Metal organic CVD)、反応性イオンプレーティング法等の化学蒸着法が用いられている(例えば特許文献 1 参照。)。

しかし、これら蒸着法は物理蒸着であると化学蒸着であるとに関わらず気相中でシリコンおよびアルミニウムを堆積するために、装置が大掛かりでコストが高く且つ粒子状の堆積物や酸化物が生じ易く大面積基板への塗膜が困難、且つ生産コストが高いという問題があった。

また、蒸着法は物理蒸着、化学蒸着に関係なく真空下でガス状になる化合物を使用するために、原料の化合物が制約され且つ密閉性の高い真空装置を必要とし、製造コストを高める要因になっていた。

### [0004]

一方、種々の電気回路においては、電圧降下、電圧分割、モジュール熱発生用

などのため抵抗器が用いられている。一般に抵抗器は、その目的や設置位置等に 応じて種々の電気抵抗値を持つものを複数使用することが必要となるため、この ような抵抗器を有する電気回路は一定の大きさを有することを余儀なくされ、電 気機器の小型化の阻害原因となっている。

もし配線材料に任意の電気抵抗を付与することができれば、回路中の抵抗器の多くは不要となり、電気機器の小型化に資する。このような配線材料としてシリコンーアルミニウム合金が有望視されているが、上記したようにその形成には大掛かりな装置が必要であり、コスト高となるためこの分野での検討はほとんどなされていない。

#### $\{0005\}$

上記のような事情のもと、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコンーアルミニウム混合膜の工業的成膜法が強く求められていた。

#### [0006]

#### 【非特許文献1】

浜川圭弘、桑野幸徳共編、アドバンスト エレクトロニクス I - 3、「太陽エネルギー光学、太陽電池」、初版第6刷、培風館、2000年2月10日、75ページ

### 【非特許文献2】

S. S. Cohen, G. Gildenblat, M. Ghezzo, D. M. Brown, J. Electroch. Soc., 1982年, 129巻、1335ページ

#### 【特許文献1】

特開2002-175983号公報

[0007]

# 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は、高価な真空装置や 高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコンーアルミニウム混合膜 を簡便に形成するための組成物、その組成物を用いてシリコンーアルミニウム混 合膜を形成する方法およびその方法により形成されたシリコンーアルミニウム混 合膜を提供することにある。

[0008]

#### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記課題は、第一にシリコン化合物およびアルミニウム化合物を含有するシリコン-アルミニウム混合膜形成用組成物によって達成される。

また、本発明の上記課題は第二に、基体上に上記のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで熱および/または光処理することを特徴とする、シリコンーアルミニウム混合膜の形成方法によって達成される。

さらに本発明の上記課題は第三に、上記の方法により形成されたシリコンーアルミニウム混合膜によって達成される。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

[0009]

# シリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物

本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物は、シリコン化合物およびアルミニウム化合物を含有する。

本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物に含有されるシリコン化合物は、本発明の目的を達成することができる限り、その種類は問わないが、例えば下記式(1)

# $Si_aX_b \cdots (1)$

(ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基を表し、aは1以上の整数であり、aが1のときbは4であり、aが2以上の整数のときbは2a-2、2aまたは2a+2である。)

で表される化合物であることができる。

上記 1 価の有機基としては、例えば、炭素数  $1\sim1$  2 のアルキル基、炭素数  $2\sim1$  2 のアルケニル基、アルキニル基、炭素数  $6\sim1$  2 の芳香族基等を挙げることができる。

[0010]

上記式(1)で表される化合物としては、例えばハロゲン化シラン化合物、環

状シラン化合物、鎖状シラン化合物、スピロ構造のシラン化合物、および多環状シラン化合物ならびにこれらシラン化合物に光を照射した高分子量化シラン化合物等を挙げることができる。

これら化合物の具体例としては、例えばハロゲン化シラン化合物としてテトラクロロシラン、テトラブロモシラン、ヘキサクロロジシラン、ヘキサブロモジシラン、オクタクロロトリシラン、オクタブロモトリシラン等;

環状シラン化合物としてシクロトリシラン、シクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、ヘプタシラン、シクロオクタシラン等;

スピロ構造のシラン化合物として1、1、一ビシクロブタシラン、1、1、一ビシクロヘプタクロペンタシラン、1、1、一ビシクロヘキサシラン、1、1、一ジクロブタシリルシクロペンタシラン、1、1、一シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1、1、一シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1、1、一シクロペンタシリルシクロペンタシリルシクロペンタシリルシクロペプタシラン、1、1、一シクロペキサシリルシクロヘプタシラン、スピロ[2,2]ペンタシラン、スピロ[3,3]ヘプタシラン、スピロ[4,6]ウンデカシラン、スピロ[5,6]ウンデカシラン、スピロ[5,6]ウンデカシラン、スピロ[5,6]トリデカシラン、スピロ[5,6]トリデカシラン等:

多環状シラン化合物としてヘキサシラプリズマン、オクタシラキュバン等を挙げることができる。

# [0011]

上記式(1)において、Xとしては水素原子またはハロゲン原子であることが好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

また、上記式(1)で表される化合物としては、ハロゲン化シラン化合物、環状シラン化合物、および鎖状シラン化合物が好ましく、それらのうち、環状シラ

ン化合物がさらに好ましい。

上記式(1)で表される化合物の好ましい具体例としては、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン等が挙げられる。

#### [0012]

前記シラン化合物に光を照射した高分子量化シラン化合物を合成する際に使用できる光としては、可視光線、紫外線、遠紫外線の他、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeC1、XeBr、KrF、KrC1、ArF、ArC1などのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては、好ましくは $10\sim5,000$ Wの出力のものが用いられる。通常 $100\sim1,000$ Wで十分である。これらの光源の波長は原料のシラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが、170nm $\sim600$ nmが好ましい。

光照射処理を行う際の温度は、好ましくは室温~300℃以下である。処理時間は0.1~30分程度である。光照射処理は、非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。

また、光照射処理は、適当な溶媒の存在下に行ってもよい。このような溶媒と しては、本発明の組成物の任意添加成分として後述する溶媒と同様のものを使用 することができる。

# [0013]

本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物に含有されるアルミニウム化合物は、本発明の目的を達成することができる限り、その種類は問わないが、例えば下記式(2)

# $A 1 Y_3 \cdots (2)$

(ここで、Yは水素原子または一価の有機基である。)

で表される化合物およびアミン化合物と水素化アルミニウムの錯体から選ばれる 少なくとも1種を含有するものであることができる。

上記式(2)におけるYとしての上記1価の有機基としては、例えば、炭素数 $1\sim1~2$ のアルキル基、炭素数 $2\sim1~2$ のアルケニル基、アルキニル基、炭素数

6~12のアリール基等を挙げることができる。

#### [0014]

上記式(2)で表されるアルミニウム化合物の具体例としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリーnープロピルアルミニウム、トリーカープロピルアルミニウム、トリーカープロピルアルミニウム、トリイソプチルアルミニウム、トリーナープチルアルミニウム、トリー2ーメチルプチルアルミニウム、トリーnーへキシルアルミニウム、トリー2ーメチルアナルアルミニウム、トリーnーへキシルアルミニウム、トリカチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジメチルフェニルアルミニウム、ジオナルフェニルアルミニウム、エチルジフェニルアルミニウム、イソプチルフェニルアルミニウム、メチルジフェニルアルミニウム、エチルジフェニルアルミニウム、インプチルジフェニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムとドリド、ジイソプチルアルミニウムとドリド、ジイソプチルアルミニウムとドリド、ジフェニルアルミニウムとドリド、ジフェニルアルミニウムとドリド、ジフェニル(フェニルエチニル)アルミニウム、ジフェニル(フェニルエチニル)アルミニウム、ジフェニル(フェニルエチニル)アルミニウム等を挙げることができる。これらのアルミニウム化合物は、単独でも、あるいは2種以上の化合物を混合して使用することも出来る。

### [0015]

前記アミン化合物と水素化アルミニウムの錯体は、J. K. Ruffら、J. Amer. Chem. Soc., 82巻, 2141ページ, 1960年、G. W. Fraserら、J. Chem. Soc., 3742ページ, 1963年、J. L. Atwoodら、J. Amer. Chem. Soc., 113巻, 8183ページ, 1991年等の方法に準じて合成できる。

### [0016]

アミン化合物と水素化アルミニウムの錯体を構成するアミン化合物は下記式 (3) で表される。

$$R^{1}R^{2}R^{3}N \qquad \dots \qquad (3)$$

(ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 $1\sim12$ の アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、環式アルキル基またはアリール基で

ある。)

式(3)中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基の如き飽和アルキル基、メタアリル基の如き不飽和基を有するアルケニル基、フェニルエチニル基の如きアルキニル基、シクロプロピル基の如き環式アルキル基、フェニル基、ベンジル基の如きアリール基を有する基などを好適に使用することができる。またこれらアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は直鎖状でもよく環状でもよくまた分岐していてもよい。

#### [0017]

上記式(3)で示されるアミン化合物の具体例としては、アンモニア、トリメ チルアミン、トリエチルアミン、トリーnープロピルアミン、トリイソプロピル アミン、トリシクロプロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリイソブチル アミン、トリー t ーブチルアミン、トリー2 ーメチルブチルアミン、トリーn ー ヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリ (2-エチルヘキシル) アミ ン、トリオクチルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、ジメチル フェニルアミン、ジエチルフェニルアミン、ジイソブチルフェニルアミン、メチ ルジフェニルアミン、エチルジフェニルアミン、イソブチルジフェニルアミン、 ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジーnープロピルアミン、ジイソプロピルア ミン、ジシクロプロピルアミン、ジーnープチルアミン、ジイソプチルアミン、 ジー t ーブチルアミン、メチルエチルアミン、メチルブチルアミン、ジー n ーへ キシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジ オクチルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、メチルフェニルアミン 、エチルフェニルアミン、イソブチルフェニルアミン、メチルメタクリルアミン 、メチル(フェニルエチニル)アミン、フェニル(フェニルエチニル)アミン、 メチルアミン、エチルアミン、nープロピルアミン、イソプロピルアミン、シク ロプロピルアミン、nーブチルアミン、イソブチルアミン、tーブチルアミン、 2-メチルブチルアミン、n-ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、2-エ チルヘキシルアミン、オクチルアミン、フェニルアミン、ベンジルアミン、エチ

レンジアミン、N, N' -ジメチルエチレンジアミン、N, N' -ジエチルエチレンジアミン、N, N, N', N',

これらのうち、アンモニア、トリエチルアミン、フェニルジメチルアミン、トリイソプチルアミン、ジイソプチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリフェニルアミン等が好ましく使用できる。

これらのアミン化合物は、単独でも、あるいは2種以上の化合物を混合して使 用することもできる。

# [0018]

本発明で用いられるアルミニウム化合物としては、アミン化合物と水素化アルミニウムの錯体が好ましくそのうちでも、トリエチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体、アンモニアと水素化アルミニウムとの錯体、フェニルジメチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体、トリイソブチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体、ジイソプロピルアミンと水素化アルミニウムとの錯体、トリイソプロピルアミンと水素化アルミニウムとの錯体がさらに好ましい。

# [0019]

本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物における上記シリコン化合物とアルミニウム化合物の使用割合は、その目的とするシリコンーアルミニウ

ム混合膜の用途に応じて適宜に設定することができる。

例えば、形成されるシリコンーアルミニウム混合膜に半導体特性を付与したい場合には、A1/Siの原子比を $10^{-5} \sim 10^{-2}$ として用いることができる。

一方、形成されるシリコンーアルミニウム混合膜に導電性を付与したい場合には、A1/Siの原子比を0.3以上とすることができる。この値を2以上とすれば形成されるシリコンーアルミニウム混合膜に十分な導電性を付与することができ、配線や電極材料として用いるために好適なシリコンーアルミニウム混合膜を得ることができる。

なお、本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物から形成されるシリコンーアルミニウム混合膜中のA1/Siは、原料たる組成物中のA1/Si 比より大きくなる傾向が認められるから、シリコンーアルミニウム混合膜形成用 組成物中のA1/Si比はそのような実験的傾向を考慮して設定されるべきである。

#### [0020]

本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物は、上記シリコン化合物とアルミニウム化合物を含有するが、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

このようなその他の成分としては、例えば、金属または半導体の粒子、金属酸化物の粒子、界面活性剤等を挙げることができる。

上記金属または半導体の粒子は、得られるシリコンーアルミニウム混合膜の電気特性を調整するために含有させることができる。その具体例としては例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニオビウム、チタン、ケイ素、インジウム、スズ等から選択される少なくとも一種以上を含有することができる。金属または半導体の粒子の粒子径としては $10\,\mathrm{nm}\sim10\,\mu\,\mathrm{m}$ 程度が好ましい。粒子の形状としては、略球形の他、円盤状、円柱状、多角柱状、鱗片状等の任意の形状とすることができる。金属または半導体の粒子の含有量としては、上記シリコン化合物およびアルミニウム化合物ならびに金属または半導体の粒子の合計量に対して、好ましくは $30\,\mathrm{m}$ 量%以下、さらに好ましくは $20\,\mathrm{m}$ 量%以下である

#### [0021]

上記金属酸化物の粒子は、膜の緻密性を向上させる目的で含有させることができる。その具体例としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素等から選択される少なくとも一種以上を含有することができる。金属酸化物の粒子の粒子径および形状としては、上記金属または半導体の粒子におけると同様であり、また、金属酸化物の粒子の含有量としては、上記シリコン化合物およびアルミニウム化合物ならびに金属酸化物の粒子の合計量に対して、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。

#### [0022]

上記界面活性剤は、本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物を塗布すべき基体に対する濡れ性を改良し、塗膜の表面平滑性を改良し、塗膜のぶつぶつやゆず肌の発生などを防止するために含有させることができる。

このような界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性 剤、非イオン系界面活性剤などを挙げることができる。

上記フッ素系界面活性剤としては、例えば、エフトップEF301、同EF303、同EF352(以上、新秋田化成(株)製)、メガファックF171、同F173(以上、大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710(旭硝子(株)製)、フロラードFC-170C、同FC430、同FC431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106(以上、旭硝子(株)製)、BM-1000、同1100(以上、B. M-Chemie社製)、Schsego-Fluor(Schwegmann社製)などを挙げることができる。

# [0023]

上記シリコーン系界面活性剤としては、ポリメチルシロキサン、ポリメチルシロキサンーオキシエチレン共重合体、直鎖状ジメチルポリシロキサンー $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロ化合物とポリエチレングリコールモノアリルエーテルとのブロック共重合体、直鎖状ジメチルポリシロキサンー $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロ化合物とポリエチレン

グリコール/プロピレングリコール (50/50) 共重合体モノアリルエーテルとのブロック共重合体等を挙げることができる。

#### [0024]

上記非イオン系界面活性剤としては、例えば、エマルゲン105、同430、同810、同920、レオドールSP-40S、同TW-L120、エマノール3199、同4110、エキセルP-40S、ブリッジ30、同52、同72、同92、アラッセル20、エマゾール320、ツィーン20、同60、マージ45(以上、(株) 花王製)、ノニボール55(三洋化成(株)製)、ケミスタット2500(三洋化成工業(株)製)、SN-EX9228(サンノプコ(株)製)、ノナール530(東邦化学工業(株)製)などを挙げることができる。

本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物におけるこれら界面活性 剤の含有量としては、組成物全体(本発明の組成物が後述の溶媒を含有するもの であるときには溶媒も含む。)に対して好ましくは5重量%以下、さらに好まし くは2重量%以下である。

#### [0025]

本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物は、上記のシリコン化合物および上記のアルミニウム化合物を必須成分とし、任意的にその他の成分を含有することができるが、好ましくはさらに溶媒を含有させ、溶液状または懸濁状態で使用される。

ここで使用できる溶媒としては、上記のシリコン化合物および上記のアルミニウム化合物ならびに任意的に含有されるその他の成分を溶解または分散し、それらと反応しないものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒等を挙げることができる。

これらの具体例としては、炭化水素系溶媒としてn-ペンタン、シクロペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、n-オクタン、シクロオクタン、デカン、シクロデカン、ジシクロペンタジエン水素化物、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワラン;

エーテル系溶媒としてジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサン;

ハロゲン系溶媒として塩化メチレン、クロロホルム等を挙げることが出来る。これら溶媒は、単独でも、あるいは2種以上の混合物としても使用することができる。

これらのうち、上記シリコン化合物とアルミニウム化合物の溶解性および得られる組成物の安定性の点で炭化水素系溶媒または炭化水素系溶媒とエーテル系溶媒との混合物を用いることが好ましい。

#### [0026]

本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物が溶媒を含有するものである場合、溶媒の使用量としては、組成物中の固形分量(組成物の全量から溶媒を除いた量)が組成物全体の好ましくは0.1~50重量%、さらに好ましくは0.2~30重量%である。

# [0027]

# シリコンーアルミニウム混合膜の形成方法

かくして得られた本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物を基体上に塗布して組成物の塗膜を形成する。基体の材質、形状等は特に制限はないが、材質は次工程のいて熱処理を行う場合にはその処理温度に耐えられるものが好ましい。また、塗膜を形成する基体は平面でもよく段差のある非平面でもよく、あるいはパイプのような筒状でもよく、その形態は特に限定されるものではない。これらの基体の材質としては、ガラス、金属、プラスチック、セラミックス、磁器などを挙げることができ、ガラスとしては石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラスが使用でき、金属としては金、銀、銅、ニッケル、シリコン、アルミニウム、鉄の他ステンレス鋼などが使用できる、プラスチックとしては、ポリイミド、ポリエーテルスルホン等を挙げることができる。さらにこれら

の材質形状は塊状、板状、フィルム形状などで特に制限されるものではない。

### [0028]

上記組成物の塗布に際しては、塗布方法は特に限定されずスピンコート、ディップコート、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート、インクジェット、印刷法などにより実施することができる。塗布は1回で行っても良く、または複数回、重ね塗りすることもできる。

塗膜の厚さとしては形成されるシリコンーアルミニウム混合膜の用途により適宜の値とすることができるが、例えば、半導体用途に使用する場合には好ましくは  $50\,\mathrm{nm}\sim 100\,\mathrm{\mu\,m}$ 、さらに好ましくは  $100\,\mathrm{nm}\sim 50\,\mathrm{\mu\,m}$ とすることができ、また、導電成膜として使用する場合には好ましくは  $10\,\mathrm{nm}\sim 20\,\mathrm{\mu\,m}$ 、さらに好ましくは  $50\,\mathrm{nm}\sim 10\,\mathrm{\mu\,m}$ とすることができる。

なお、この厚さは、シリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物が溶媒を含有 するものである場合には、溶媒除去後の厚さとして理解されるべきである。

### [0029]

上記基体は、Ti、PdおよびAlよりなる群から選ばれる金属原子を含有する有機金属化合物を含有する溶液で予め塗布される該有機金属化合物からなる塗膜(下地層)を有する基体として用いることもできる。このような下地層を有することにより、基体とシリコンーアルミニウム混合膜との接着が安定に保持される。

Ti原子を含む有機金属化合物としては、例えばチタニウムアルコキシド、アミノ基を含有するチタニウム化合物、βージケトンとのチタニウム錯体、シクロペンタジエニル基を含有するチタニウム化合物、ハロゲン基を含有するチタニウム化合物等を挙げることができる。

P d 原子を含む有機金属化合物としては、例えばハロゲン基を有するパラジウム錯体、パラジウムアセテート類、 $\beta$  - ジケトンとのパラジウム錯体、共役カルボニル基を有する化合物とのパラジウム錯体、ホスフィン系 P d 錯体等を挙げることができる。

また、A1原子を含む有機金属化合物としては、アミン化合物と水素化アルミニウムの錯体を除くものであり、例えばアルミニウムアルコキシド、アルミニウ

ムアルキレート、アルミニウムと  $\beta$  ージケトンとの錯体等を挙げることができる。

#### [0030]

かかる有機金属化合物の具体例としては、例えばチタニウムアルコキシドとしてチタニウムメトキシド、チタニウムエトキシド、チタニウムー n ープロポキシド、チタニウムー t ープトキシド、チタニウムテトラキス (ビスー2,2ー (アリルオキシメチル) ブトキシド、チタニウムトリイソステアロイルイソプロポキシド、チタニウムトリメチルシロキシド、チタニウムー 2 ー エチルヘキソキシド、チタニウムメタクリレートトリイソプロポキシド、(2ーメタクリルオキシド、チタニウムメタクリレートトリイソプロポキシド、(2ーメタクリルオキシド、チタニウムフェノキシド、チタニウムメトキシアロポキシド、チタニウムフェノキシド、チタニウムメチルフェノキシド、ポリ (ジブチルチタネート) ポリ (オクチレングリコールチタネート) 、チタニウムビス (トリエタノールアミン) ジイソプロポキシド、チタニウムトリス (ドデシルベンゼンスルホネート) イソプロポキシド、チタニウムトリス (ジオクチルピロホスフェート) イソプロポキシド、チタニウムトリス (ジオクチルピロホスフェート) イソプロポキシド、チタニウムトリス (ジオクチルピロホスフェート) イソプロポキシド、チタニウムラクテート等;

# [0031]

アミノ基を含有するチタニウム化合物としてテトラキス (ジメチルアミノ) チタニウム、テトラキス (ジエチルアミノ) チタニウム等;

ルアセトアセテート)、ジ(iso-プロポキシド) ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオネート) チタニウム、チタニウムアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド等;

#### [0032]

シクロペンタジエニル基を含有するチタニウム化合物としてチタノセンジクロライド、(トリメチル)ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウム、ジメチルビス(tーブチルシクロペンタジエニル)チタニウム、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジブロマイド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリブロマイド、ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム、ビスシクロペンタジエニルジェチルチタニウム、ビスシクロペンタジエニルジェニルジーなンタジエニルジーは、ビスシクロペンタジエニルフェニルチタニウムクロライド、ビスシクロペンタジエニルメチルチタニウムクロライド等;

ハロゲン原子を含有するチタニウム化合物としてインデニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、トリクロロトリス (テトラヒドロフラン) チタネート、テトラクロロビス (テトラヒドロフラン) チタニウム、チタニウムクロライドトリイソプロポキシド、チタニウムイオダイドトリイソプロポキシド、チタニウムブクロライドジエトキシド、ジクロロビス (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー3, 5ーヘプタンジオネート) チタニウム、テトラクロロビス (シクロヘキシルメルカプト) チタニウム、塩化チタニウム等;

#### [0033]

ハロゲン原子を有するパラジウム錯体として塩化パラジウム、アリルパラジウム クロライド、ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム、ジクロロビス (ベン ゾニトリル) パラジウム等;

パラジウムアセテート類としてパラジウムアセテート等;

共役カルボニル基を有する化合物とのパラジウム錯体としてビス(ジベンジリデ

ンアセトン) パラジウム等;

ホスフィン系P d錯体としてビス [1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン] パラジウム、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウムクロライド、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウムアセテート、ジアセテートビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロ [1, 2-ビス (ジフェニルホスフィン) エタン] パラジウム、トランスージクロロビス (トリシクロヘキシルホスフィン) パラジウム、トランスージクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、トランスージクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、トランスージクロロビス (トリーoートリルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム等;

#### [0034]

アルミニウムアルコキシドとしてアルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミニウム-s-ブトキシド、アルミニウム-t-ブトキシド、アルミニウムエトキシエトキシド、アルミニウムフェノキシド、アルミニウムラクテート等;

アルミニウムアルキレートとしてアルミニウムアセテート、アルミニウムアクリレート、アルミウムメタクリレート、アルミニウムシクロヘキサンブチレート等;

 $\beta$ -ジケトンとのアルミニウム錯体としてアルミニウムー2, 4-ペンタンジオネート、アルミニウムへキサフルオロペンタンジオネート、アルミニウムー2, 2, 6, 6-テトラメチルー3, 5-ヘプタンジオネート、アルミニウムーs-ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジーs-ブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウムジイソプロポキシドエチルアセトアセテート等を挙げることができる。

# [0035]

これらのうちで、チタニウムイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロポキシド、パラジウムー2, 4ーペンタンジオネート、パラジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、アルミニウムー2, 4ーペンタンジオネート、アルミニウムへキサフルオロペンタンジオネートを用いるのが好ましい。

#### [0036]

これらのTi、Pd、およびAlよりなる群から選ばれる金属原子を含有する有機金属化合物の溶液に用いられる溶媒としては、それら単独でまたは水との混合溶媒で該有機金属化合物を溶解できれば何れの溶媒も使用することができる。これら溶媒としては、例えば水、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルの如きエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸エチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸エチルアセテート、パロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸エチルスチルボの如きエステル類、メタノール、エタノール、プロパノールの如きアルコール類、Nーメチルピロリドン、N、Nージメチルホルムアミド、N、Nージメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホアミド、γーブチロラクトンの如き非プロトン性極性溶媒を用いることができる。これら溶媒は、単独でまたは水との混合溶剤として用いることができる。

### [0037]

これらの有機金属化合物の溶液の基板への塗布は、本発明の組成物を塗布する前記塗布方法と同様の方法で行うことができる。塗膜(下地層)の厚みは、溶媒除去後の膜厚として $0.001\sim10\mu$  mが好ましく、 $0.005\sim1\mu$  mがらに好ましい。厚すぎると膜の平坦性が得られ難く、薄すぎると基板または接する膜との密着性に劣ることがある。下地層は上記溶液を塗布したのち溶媒を除去することによって形成される。

### [0038]

本発明に用いられる基板は、さらに、同一基板上に疎水性部分と親水性部分を 有する基板として用いることもできる。それによって基板上の特定部分のみに導 電性膜を形成することもできる。

本発明に用いられる同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板の疎水性部分に該当する部分は、例えばヘキサメチルシラザン、前記フッ素系界面活性 剤等を含有する溶液を該当する部分のみに塗布した後、100~500℃で加熱 処理することによって形成される。該当する部分のみにヘキサメチルシラザン、前記フッ素系界面活性剤等を含有する溶液を該当する疎水性部分に塗布するためには、あらかじめ基板の全面を後述の親水性に処理した後、必要とする親水性部分をカバーした後、該当する疎水性部分を疎水性になるよう処理するが、該当する親水性部分をカバーして疎水性に処理する。この親水性部分をカバーする方法は特に限定される訳ではないが、例えば公知のフオトリソ法でパターニングし疎水性部分に該当しない部分を公知のレジストでカバーする方法やマスキングテープを用いて該当しない部分を分が、した後該当する部分に本発明の導電性膜を形成し、次いで公知の方法で使用したレジストまたはマスキングテープを剥離する方法等が用いられる。また、同様な方法で基板全面を疎水性に処理した後、所定の部分のみを親水性処理することもできる。

#### [0039]

また、本発明に用いる同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板の親水性部分に該当する部分は、基板の親水性部分に該当する部分をTi、PdおよびAlよりなる群から選ばれる金属原子を含有する有機金属化合物の溶液を塗布および乾燥して得ることができる。

かかる有機金属化合物としては、下地膜について上記した有機金属化合物と同じ化合物を好ましく使用することができる。

# [0040]

上記のようにして得られた本発明のシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物の塗膜を熱および/または光処理することにより、シリコンーアルミニウム混合膜に変換することができる。

上記熱処理について、その温度は、100℃以上とするのが好ましく、150℃~500℃とするのがさらに好ましい。加熱時間は30秒から120分程度で十分である。また、熱処理する時の雰囲気は非酸化性雰囲気が好ましく、特に酸素濃度はできる限り低く設定することがより好ましい。また、水素が存在する雰囲気中で熱処理すると良質の膜を得ることができるので好ましい。上記雰囲気中の水素は、例えば窒素、ヘリウム、アルゴンなどとの混合ガスとして用いてもよい。

#### [0041]

また、シリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物の塗膜に対して光照射することによってもシリコンーアルミニウム混合膜を形成することができる。光処理には、例えば低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノンの如き希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては一般には、10~5000Wの出力のものが用いられるが、通常100~1000Wで十分である。これらの光源の波長は特に限定されないが、通常170nm~600nmである。また形成されるシリコンーアルミニウム混合膜の質の点でレーザー光の使用が特に好ましい。これらの光照射時の温度は通常室温~200℃である。また光照射に際しては、特定部位のみを照射するためにマスクを介して照射してもよい。

光照射する際の雰囲気としては、上記した熱処理時の雰囲気と同様の雰囲気と することができる。

### [0042]

かくして得られたシリコンーアルミニウム混合膜は、特に膜中のアルミニウム含量が多いときは、空気中に放置すると容易に酸化され表面に酸化アルミニウム層が形成され、本発明のシリコンーアルミニウム混合膜を導電性膜として用いる場合問題になることがある。この酸化を防ぐために、導電性膜を形成した後、不活性ガス雰囲気下で保護膜溶液を塗布および50~200℃の温度で溶媒を飛散させ膜表面に保護膜を形成することもできる。

この保護膜溶液は、一般に有機ポリマーを含む溶液が用いられ、この溶液に用いるポリマーは特に限定されるものではないが、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート等ポリア (メタ) クリレート、ポリスチレン、ポリブテン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリブタジエン等の単独ポリマー又はこれらポリマーの共重合体を用いることができる。これらポリマー溶液に用いる溶媒は、ポリマーを溶解する溶媒であれば何れの溶媒も使用することができる。

保護膜を形成する際、その厚さは好ましくは  $0.001\sim10~\mu$  m、さらに好ましくは  $0.01\sim1~\mu$  mである。

[0043]

# シリコンーアルミニウム混合膜

上記のようにして得られたシリコンーアルミニウム混合膜は、その用途により適宜の膜厚とすることができるが、例えば、半導体用途に使用する場合には好ましくは  $0.1\sim50\,\mu$  mとすることができ、また、導電成膜として使用する場合には好ましくは  $10\,n$  m $\sim50\,\mu$  m、さらに好ましくは  $50\,n$  m $\sim20\,\mu$  mとすることができる。

上記のようにして得られた本発明のシリコンーアルミニウム混合膜は、シリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物中のA1/Si比を反映したA1/Si比を有し、その値に応じた電気特性を示す。例えば、A1/Siの原子比を10-5~10-2とすることにより半導体特性を示すシリコンーアルミニウム膜が得られ、一方、A1/Siの原子比を1以上とすることにより、導電性のシリコンーアルミニウム混合膜が得られる。また、A1/Si原子比が1以上の範囲でその値を調整することにより、任意の電気抵抗値を持つ導電性膜とすることができる。例えば、A1/Si原子比を7以上とすることにより十分な導電性を付与することができ、配線や電極材料として用いるために好適なシリコンーアルミニウム混合膜とすることができる。

本発明のシリコンーアルミニウム混合膜は、太陽電池や種々の電気回路に好適 に使用することができる。

[0044]

### 【実施例】

### 実施例1

乾燥窒素下で、シクロペンタシランの20%トルエン溶液1.51gとトリエチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体の40重量%キシレン溶液3.28gをサンプル瓶に秤量し十分撹拌してシリコン化合物としてシクロペンタシランを、アルミニウム化合物としてトリエチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体を含有するシリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物(A1/Si原子比=1.

0)を調製した。次に、ガラス基板をチタニウムビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロポキシドの10%トルエン溶液に1時間浸漬した後大気下100℃で30分及び300℃で30分間乾燥させ基板処理をした。このガラス基板上へ、窒素雰囲気中で上記シリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物を1000rpmでスピンコートを行ない、直ちに110℃でプレベーク処理を行ない溶媒を除去し、厚さ120nmの塗膜を形成した。

次いでこの塗膜を窒素雰囲気中でさらに100℃で30分および450℃で30分間加熱したところ、ガラス基板上に金属光沢を有する膜が形成された。この基板上の膜の膜厚を $\alpha$ step (Tenchor社製)で測定したところ100 nmであった。この膜のESCAスペクトルを図1に示す。図1は、99eVにシリコンに帰属されるピークと74.9eVにアルミニウムに帰属されるピークが観察され、得られた膜がシリコンとアルミニウムを含有するシリコンーアルミニウム混合膜であることを示した。また、ESCAから求めた組成比は、10 に 10 に 11 に 11 に 11 に 12 に 13 に 13 に 13 に 14 に 15 に 1

この膜の面抵抗を抵抗率/シート抵抗測定器(ナプソン(株)製、形式「Mo del RT-80」)によって測定したところ、 $3k\Omega$ であった。

[0045]

#### 実施例2

[0046]

#### 実施例3

乾燥窒素下で、シクロペンタシランの20%トルエン溶液1.35gとトリエ

チルアミンと水素化アルミニウムの錯体の40%キシレン溶液0.33gをサンプル瓶に秤量し十分撹拌してシクロペンタシランおよびトリエチルアミンと水素化アルミニウムの錯体を含有する組成物を調製した。この塗布液を用い、実施例1と同様にして実施し、ガラス基板上に金属光沢のある膜を作製した。この基板上の膜の膜厚を $\alpha$ step (Tenchor社製)で測定したところ130nmであった。ESCAから求めたSiとA1の組成比は、Si:A1=97:3(原子比)を示し、得られた膜が、シリコンとアルミニウムを含有するシリコンーアルミニウム混合膜であることを示した。また、この膜の面抵抗値は20M $\Omega$ を示した。

#### [0047]

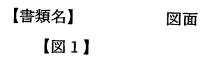
#### 【発明の効果】

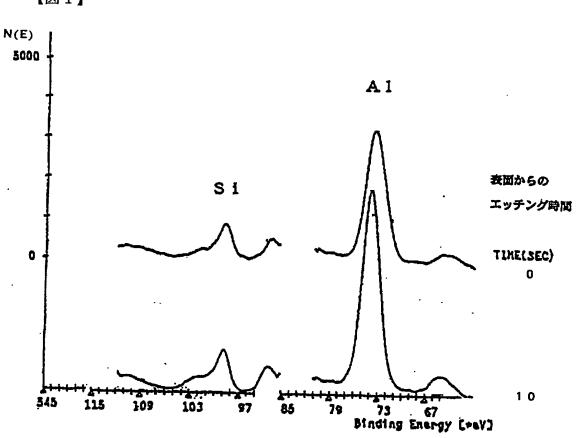
本発明によると、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコンーアルミニウム混合膜を簡便に形成するための組成物、その組成物を用いてシリコンーアルミニウム混合膜を形成する方法およびその方法により形成されたシリコンーアルミニウム混合膜が提供される。本発明の方法により形成されるシリコンーアルミニウム混合膜はその電気特性を半導体領域から導電性領域まで任意にコントロールすることができ、太陽電池や種々の電気回路に好適に使用することができる。

# 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

実施例1で得られたシリコンーアルミニウム混合膜のESCAスペクトルである。





ページ: 1/E

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】

高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コス トの安いシリコンーアルミニウム混合膜を簡便に形成するための組成物、その組 成物を用いてシリコンーアルミニウム混合膜を形成する方法およびその方法によ り形成されたシリコンーアルミニウム混合膜を提供すること。

【解決手段】 シリコンーアルミニウム混合膜形成用組成物はシリコン化 合物およびアルミニウム化合物を含有する。シリコンーアルミニウム混合膜は、 上記組成物の塗膜を形成し次いで熱および/または光処理することにより形成さ れる。

【選択図】

なし。

ページ: 1/E

### 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-008933

受付番号 50300064844

書類名 特許願

担当官 第一担当上席 0090

作成日 平成15年 1月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 1月17日

特願2003-008933

# 出願人履歴情報

#### 識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日 [変更理由] 名称変更

東京都中央区築地2丁目11番24号 住 所 氏 名

ジェイエスアール株式会社

2. 変更年月日 2003年 5月 6日 [変更理由] 住所変更

東京都中央区築地五丁目6番10号 住 所

氏 名 ジェイエスアール株式会社

3. 変更年月日 2003年 9月 1日 [変更理由] 名称変更

> 住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号

氏 名 JSR株式会社